



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08073628 A**(43) Date of publication of application: **19.03.96**

(51) Int. Cl.

C08J 5/18
B29C 55/02
B29C 71/02
// B29K 67:00
B29L 7:00

(21) Application number: **06215872**(22) Date of filing: **09.09.94**(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **OYA SATORU**
ARAI KOSUKE

(54) **HEAT-RESISTANT SHEET COMPRISING LACTIC
 ACID POLYMER AND METHOD FOR
 PRODUCING MOLDER PRODUCT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the heat-resistant sheet improved in insufficient heat resistance which is the defect of the lactic acid polymer having excellent biodegradability, capable of being subjected to molding processes such as a vacuum-molding process, an air-pressure molding process and a vacuum and air-pressure molding process, and excellent in the release property from heated molds and in the mold duplicativity, and further to provide the method for producing the molded product suitable for general moldings produced from the sheet, especially food containers, blister-packaging materials, hot-filling containers, etc.

CONSTITUTION: The characteristics of the heat-resistant sheet having the lowest storage elastic modulus E' of 80-900kg/cm² at a temperature lower by 20°C than the melting point by a test method relating to the temperature dependency of dynamic viscoelasticity comprises preliminarily crystallizing by the annealing of a sheet comprising a lactic acid polymer consisting mainly of polylactic acid and/or monoaxially or diaxially stretch-orienting the sheet. And the method for producing the recrystallized lactic acid molded product comprises molding the heat-resistant sheet in a heated mold within the range from a temperature lower by 20°C than the crystallization temperature T_c of the lactic acid polymer to a temperature below the melting point for 2-600sec.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73628

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 3 月 19 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F J			
B 2 9 C 55/02		7639-4F		
71/02		2126-4F		
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-215872

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 9 月 9 日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目 35 番 58 号

(72) 発明者 大屋 哲

千葉県市原市辰巳台東 4 - 4 - 636

(72) 発明者 新居 宏介

千葉県千葉市若葉区都賀の台 4 - 27 - 5

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 乳酸系ポリマーから成る耐熱性シート及び成形品の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーからなるシートを、アニーリング処理することにより予備結晶化させるか、及び／または一軸又は二軸による延伸配向することを特長とする、動的粘弾性の温度依存性に関する試験法で、融点より 20℃低い温度以下での貯蔵弾性率 E' の最低値が 80~900 kg/cm² である乳酸系ポリマーからなる耐熱性シート、並びに、該耐熱性シートを、乳酸系ポリマーの結晶化温度 T_c より 20℃低い温度から融点未満までの温度で、2秒間~600秒間、加熱された金型で成形を行うことにより、再結晶化させることを特徴とする乳酸系成形品の製造方法。

【効果】 本発明は、優れた生分解性を有する乳酸系ポリマーの欠点である耐熱性を改善し、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の成形が可能な、加熱金型離型性、型再現性の優れた耐熱性シートと、そのシートから作られる汎用成形品、特に、食品容器、ブリストア包材、ホットフィル容器等に適した優れた耐熱性を有する成形品の製造方法を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーからなるシートを、アニーリング処理することにより予備結晶化させるか、及び／または一軸又は二軸による延伸配向することを特長とする、動的粘弾性の温度依存性に関する試験法（JIS-K-7198 A法）で、融点より20℃低い温度以下での貯蔵弾性率（E'）の最低値が80～900 kg/cm²である乳酸系ポリマーからなる耐熱性シート。

【請求項2】 ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーからなるシートを、乳酸系ポリマーの結晶化温度（T_c）より20℃低い温度から融点未満までの温度で、2秒間～600秒間アニーリング処理して、予備結晶化させることにより得られる請求項1記載の耐熱性シート。

【請求項3】 ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーからなるシートを、乳酸系ポリマーのガラス転移温度（T_g）からガラス転移温度（T_g）よりも50℃高い範囲の延伸温度で、面倍率が2～16倍の範囲で一軸延伸もしくは二軸延伸することを特徴とする請求項1記載の耐熱性シート。

【請求項4】 請求項1から3のいずれか一つに記載の耐熱性シートを、乳酸系ポリマーの結晶化温度（T_c）より20℃低い温度から融点未満までの温度で、2秒間～600秒間、加熱された金型で成形を行うことにより、再結晶化させることを特徴とする乳酸系成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の種々の成形が可能であり、かつ加熱金型での離型性、型再現性の優れた耐熱性シート及び、そのシートから作られる、特にカップ、トレー等の食品容器、プリスター包材、ホットフィル容器等に適した耐熱性を有する成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、プラスチックは膨大な量が使用されているが、その廃棄物により、景観阻害、海洋生物への脅威、環境汚染等の深刻な地球的環境問題を引き起こしている。従来、包装用等に使用される汎用樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等が使用され、これら樹脂の処分方法としては、焼却、埋立が行われている。

【0003】 しかしながら、これらの処分方法にも問題があり、焼却では、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂は、燃焼カロリーが高いため、炉を痛め易く、炉の寿命を短くする。また、ポリ塩化ビニルは、燃焼カロリーは低いものの焼却時に有害なガスを発生することが知られている。埋立においても、これらの汎用樹脂は、化学的安定性が高いため、原形をとどめた

まま半永久的に残留する事が知られており、埋立地の不足が深刻化する原因の一つになっている。

【0004】 自然環境中に廃棄された場合、その安定性のために長期にわたって美観を損ね、また海洋生物、鳥類等が誤って補食し、貴重な生物資源が危機に瀕するなどの環境破壊の一因となっている。これらの問題を解決するために、近年、生分解性ポリマーの研究が盛んに行われている。

【0005】 生分解性ポリマーで注目されている樹脂の1つに、ポリ乳酸及びそのコポリマーがある。このポリマーは生分解性は無論のこと、燃焼カロリーが低いため、焼却した場合も炉を痛める事がなく、さらに燃焼時に有害なガスを発生しない特徴を有する。また出発原料に再生可能な植物資源を利用出来るため、枯渇する石油資源から脱却できる。これらのことから、汎用樹脂の代替として期待されている。

【0006】 しかし、これらのポリマーは耐熱性が50℃前後と低く、加熱食品を入れるようなフードバックや惣菜容器、ジャム、プリンに利用される80℃以上の耐熱性が要求されるホットフィル容器等の、ある程度耐熱性の要求される分野には使用が困難であり、その他の用途においても、その耐熱性の問題から使用条件が限定されている。

【0007】 例えば、シート、成形品の輸送や貯蔵においても、密閉状態におかれる輸送コンテナ、倉庫等においては、貯蔵所の温度管理を行わなければ、夏場等の条件では50℃以上に達することも少なくなく、従来の乳酸系ポリマーのシートや成形品では、製品間の融着、変形等の発生により、製品として使用できなくなる問題がある。

【0008】 米国特許5,076,983公報には、ポリ乳酸の延伸フィルムを130℃、1分間アニーリングすることにより、加熱収縮率が66%から4%に減少することが示されているが、この条件では、延伸シートの二次成形に使用される圧空成形を行っても型再現性の良好な成形品を得ることが出来ない。また金型によるアニーリングを行うと、シートが金型に融着し金型からの離型が困難であり、それを防ぐ為にシートに耐熱性を持たせると、成形品の型再現性が悪くなる問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明が解決しようとする課題は、優れた生分解性を有する乳酸系ポリマーの欠点である耐熱性を改善し、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の成形が可能で、加熱金型離型性、型再現性の優れた耐熱性シートと、そのシートから作られる、汎用成形品、特に食品容器、プリスター包材、ホットフィル容器等の耐熱性を有する成形品の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述の課

題を解決するために、成形性に影響を与える要因として、結晶化度、結晶化速度、結晶のサイズ、分子配向度、分子量等の種々の要因を検討したが、成形性にはこれらが相互に影響しあっている為に、一つの因子だけで論ずることは難しいことが明かとなった。

【0011】例えば、加熱金型への融着は、結晶化度を上げて耐熱性を上げる方法によって防ぐことができる。しかし、結晶化度を低く抑え、配向度だけを上げて耐熱性が上がり、金型への融着を防ぐことができる。

【0012】本発明者らは、上記各種要因をマクロに網羅したものとして、ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーから成るシートの動的粘弾性測定貯蔵弾性率(E')の温度分散に着目し、鋭意検討した結果、乳酸系ポリマーの結晶化温度(Tc)より20℃低い温度から融点未満で、2秒～600秒間保持することによりアニーリング、予備結晶化させること、

【0013】もしくは一軸及び二軸延伸による延伸配向を行うことによって耐熱性を高め、シートの貯蔵弾性率(E')の最低値を80～900kg/cm²の範囲とすることにより、金型への融着がない程度まで耐熱性を高め、かつ成形時に型再現性の良好なシートが得られること、さらに加熱された金型で成形を行うことにより再結晶化させ、成形品の耐熱性を向上させ得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーからなるシートを、アニーリング処理することにより予備結晶化させるか、及び/または一軸又は二軸による延伸配向することを特長とする、動的粘弾性の温度依存性に関する試験法(JIS-K-7198、A法)で、融点より20℃低い温度以下での貯蔵弾性率(E')の最低値が80～900kg/cm²である乳酸系ポリマーからなる耐熱性シートである。

【0015】また本発明は、詳しくは、ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーからなるシートを、乳酸系ポリマーの結晶化温度(Tc)より20℃低い温度から融点未満までの温度で、2秒間～600秒間アニーリング処理して、予備結晶化させることにより得られる耐熱性シートである。

【0016】更に、本発明は、ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーからなるシートを、乳酸系ポリマーのガラス転移温度(Tg)からガラス転移温度(Tg)よりも50℃高い範囲の延伸温度で、面倍率が2～16倍の範囲で一軸延伸もしくは二軸延伸することを特徴とする耐熱性シートである。

【0017】また本発明は、上述の耐熱性シートを、乳酸系ポリマーの結晶化温度(Tc)より20℃低い温度から融点未満までの温度で、2秒間～600秒間、加熱された金型で成形を行うことにより、再結晶化させることを特徴とする乳酸系成形品の製造方法を含むものである。

【0018】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明での動的粘弾性の温度依存性に関する試験法は、JIS-K-7198、A法により行ない、その際の昇温速度は2℃/min、貯蔵弾性率(E')の測定範囲は融点より20℃低い温度まで行った。またガラス転移温度(Tg)、結晶化温度(Tc)、融点はJIS-K-7121に規定されるTig、Tpc、Tpmであり、昇温速度は10℃/minである。

【0019】本発明のポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーとしては、ポリ乳酸や、そのコポリマー等があげられる。ポリ乳酸の製造法としては、乳酸から環状二量体であるラクタイドを合成し、開環重合により高分子量のポリ乳酸を得る方法が多く使用されているが、乳酸から直接脱水縮合によりポリ乳酸を合成する方法も用いられる。

【0020】原料となる乳酸は、砂糖、スターチ等の再生可能な資源を発酵する事により得られる。また、石油化学原料からも合成可能である。本発明に用いる原料乳酸のモノマーは、光学異性体であるD体、L体、メソ体、ラセミ体の何れであっても良く、またこれらの混合物であっても良い。その際のL体、D体の比(L/D)は100/0～0/100まで全ての組成で使用出来る。

【0021】また、ポリ乳酸のコポリマーとしては、ポリ乳酸重合時もしくはポリ乳酸重合直後に脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、カプロラクトン、酢酸ビニル、エチレンテレフタレート重合体、エチレンビニルアルコール等の一種以上の副成分を加え、重合を更に進めることにより得られる。

【0022】本発明に用いる乳酸系ポリマーの分子量は、通常、重量平均分子量50,000～700,000の範囲であり、中でも強度が高く成形加工性に優れる点から70,000～300,000が好ましい。

【0023】また、本発明の耐熱シート及び成形品は、乳酸系ポリマーの他に必要に応じて他のポリマーや可塑剤、安定剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、着色剤等の添加剤を含んでも良い。他のポリマーとしては、生分解性を有するものが、環境保護を考量した上からは好ましく、例えば、脂肪族ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシブチレート-ヒドロキシバリレート、スターチ系ポリマー等が挙げられる。

【0024】また添加剤としては、本発明のシートの耐熱性、生分解性を損なうものでない限り、特に制限なく本発明に用いることができる。例えば、1,3-ブタンジオールとアジピン酸等のポリエステル系可塑剤や、フタル酸ジオクチル、ポリエチレングリコールアジピン酸等の可塑剤、エポキシ化大豆油、カルボジイミド等の安定剤、2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、

【0025】ブチル・ヒドロキシアニソール(BHA)

等の酸化防止剤、シリカ、タルク等のブロッキング防止剤、グリセリン脂肪酸エステル、クエン酸モノステアシル等の防曇剤、酸化チタン、カーボンブラック、群青等の着色剤、等を含んでいてもかまわない。

【0026】シートの製造方法は、Tダイキャスト法による押出成形により成形加工を行うが、乳酸系ポリマーは吸湿性が高く加水分解性も高い為に、製造工程における水分管理が必要であり、一般的な一軸押出機を用いて押出成形する場合には、真空乾燥器等により除湿乾燥後に成膜する必要がある。

【0027】また、ベント式二軸押出機による成膜では、脱水効果が高い為に効率的な成膜が可能で、又、複数押出機による多層化を行うことも可能である。この際に中心層に物性の劣る回収品を入れ、両外層に強度の優れたバージン層を使用することにより強度の補強をすることが可能である。

【0028】また、中心層のみに着色剤を入れることにより、食品等に直接着色剤成分を触れさせなくすることもでき、更に両外層のみに機能性添加剤を含ませることにより、少量の添加で有効な効果を得ることが可能となる。

【0029】乳酸系ポリマーをシーティングする際の溶融温度は、特に制限されないが、通常融点より10～50℃高い温度である。溶融押出されたシートは通常所定の厚みになるようにキャストイングされ、必要により冷却される。その際シート厚みが厚い場合は、タッチロール、エアナイフ、薄い場合には静電ピンニングを使い分けることにより、均一なシートとする。

【0030】溶融押出を行うリップの間隔は、0.2～3.0mmとするが、成膜性を考えるならば0.2～1.5mmが好ましい。上記工程により得られたシートの予備結晶化については、特に制限されないが、テンター中で強制対流させた空気で連続的に一定時間加熱する方法、赤外線ヒーター等の輻射熱で一定時間加熱する方法、加熱された熱板、ロール上に一定時間接触させる方法等が挙げられる。

【0031】特にテンターを使用する方法は、工業生産を行う上で有利である。温度、時間については、特に限定されないが、適正な結晶化速度を得るには、予備結晶化を行うためのシートのアニーリング温度が乳酸系ポリマーの結晶化温度(Tc)より20℃低い温度から融点未満であり、アニーリング時間は2秒以上行うことが好ましい。

【0032】延伸配向により耐熱性を持たせる方法としては、乳酸系ポリマーを溶融押出してシート状にして縦延伸処理を施すか、或いはこれを省略した後、同時二軸延伸時、または逐次二軸延伸時のうちの横延伸時、或いは横一軸延伸時に、加熱温度をガラス転移温度(Tg)からガラス転移温度(Tg)より50℃高い温度の範囲とする。とりわけガラス転移温度(Tg)より10～4

0℃高い温度範囲が、シートの面状態及び耐熱性シートに必要な貯蔵弾性率(E')範囲が得られ、特に好ましい。

【0033】延伸倍率は、十分な貯蔵弾性率(E')範囲を得るために面倍率が2～16倍の範囲となるように、一軸延伸もしくは二軸延伸処理で行い、その後、直ちにガラス転移温度(Tg)以下に冷却すること、もしくは乳酸系ポリマーの結晶化温度(Tc)より20℃低い温度から融点未満の範囲でアニーリングを行うことにより得られる。中でもアニーリング温度は良好な面状態、良好な耐熱性を得るために結晶化温度(Tc)からそれより40℃高い温度の範囲が特に好ましい。

【0034】シート厚みについては、圧空成形に用いる場合では成形品の剛性の点、及び型再現性の点から50～1000μmの範囲が好ましいが、特に実用性の点から100～500μmが最も好ましい。深絞り成形の可能な真空成形に用いる場合でも同様に、50～2000μmの範囲が好ましく、実用上の点から100～1000μmが特に好ましい。

【0035】延伸シートへの配向戻り応力は、特に規定しないが、耐衝撃性と成形時の収縮の発生がないように、厚み換算で5～40kg/cm²のシートを用いることが好ましい。なお配向戻り応力とは、ASTMD-1504に準拠して測定されるもので、延伸されて得られた成形用シートを加熱した時に、シートが延伸前の状態に復元しようとして示す力のことであり、その最大の応力をシートの断面積で割った値として求められ、延伸されたシートの分子配向程度を示す指標となる。

【0036】次に成形品の製造方法について説明する。本発明の成形用シートは未延伸のものは加熱金型を用いた真空成形、真空圧空成形で、延伸シートは加熱金型を用いた圧空成形、真空圧空成形により所定の形状の成形品を得ることが出来る。

【0037】成形条件は特に制限されるものではないが、加熱金型と真空成型機を使う場合の条件としては、遠赤外線ヒーター温度で300～500℃、間接加熱時間5～30秒、金型温度100～150℃、金型による加熱成形時間5～60秒が好ましい。

【0038】加熱金型と熱板圧空成形機を行う場合の条件としては、熱板温度65～100℃、熱板による加熱時間0.5～6秒、金型温度100～150℃、金型による加熱成形時間1～20秒、成形圧力1～10kg/cm²が好ましい。これらの条件で行えば、加熱不足による型再現性の不良も、レインドロップの発生も無く、優れた成形品を得ることができる。

【0039】本発明で得られた成形品は、乳酸系ポリマーの特徴である生分解性、低燃焼カロリー、燃焼時の有害ガスが発生しない利点を持つと同時に、所定温度で10分間放置した場合の成型物の2%変形で見える耐熱性試験において、乳酸系ポリマー容器の耐熱性は40℃であ

るのに対し、本発明の容器は100℃以上の格段に優れた耐熱性を示す。これら汎用成形品は無論のこと、特に、食品及び一般包装用例えばプリン、ジャム、カレー容器等のホットフィル容器、食品トレー、プリスター容器、クリアケース等に広く用いられる。

【0040】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、もとより本発明はこれらに限定されるものではない。

【0041】（参考例1）（乳酸系ポリマーの製造例、P1）

脂肪族系ポリエステル（セバシン酸50モル%、プロピレングリコール50モル%）5重量部に、L-ラクタイド85重量部と、D-ラクタイド5重量部とを加えて、不活性ガスで雰囲気置換し、165℃で1時間混合した後、エステル化触媒としてオクタン酸錫0.02部を加えて8時間反応を行った。

【0042】得られた乳酸系ポリマー（以下、P1と称する。）は、無色透明な樹脂で、重量平均分子量はGPCの結果から20.1万であった。またガラス転移温度（ T_g ）は4.8℃、結晶化温度（ T_c ）は1.07℃、融点は156℃であった。

【0043】（参考例2）（シートの作成例）

乳酸系ポリマーP1を絶乾状態にし、押出温度180℃の条件で、 $L/D=24$ 、押出スクリー径50mmの押出機（田辺プラスチック株式会社製）により押し出し、重量平均分子量15.3万、厚み250 μm 、1000 μm のシートを得た。

【0044】250 μm シートの押出条件は、スクリー回転数24rpm、吐出量は16kg/hr、背圧は91kg/cm²、引取速度は3.6m/minであった。1000 μm シートの押出条件は、スクリー回転数45rpm、吐出量は25kg/hr、背圧は155kg/cm²、引取速度は1.2m/minであった。

【0045】（実施例1～5、及び比較例1～5）押出成形により得られた250 μm の乳酸系ポリマー（P1）シートを、鉄製の枠（内径20×20cm）2つの間に挟み、120℃に制御されたオープン中に最高50秒間の範囲で一定時間アニーリング処理し、シートを作製した。

【0046】このうち貯蔵弾性率（ E' ）の最低値が80～900kg/cm²の範囲のものを合格とし、成形性の確認を行った。尚、実施例4及び5は、オープン温度を各々100℃、135℃として実験を行った。成形は縦55mm、横122mm、深さ20mm、絞り比0.36の加熱金型を用いて真空成形を行い、引き続き同一金型で120℃20秒間のアニーリング処理を行った。

【0047】尚、実施例1及び3は、金型温度をそれぞれ90、135℃として実験した。得られたシートの貯

蔵弾性率（ E' ）及び密度測定を行うと共に、真空成形状態を調べた。尚貯蔵弾性率（ E' ）は、JIS-K-7198のA法に基づき周波数1Hzで0～100℃の範囲を測定し、その最小値を求めた。密度は、JIS-K-7112のD法（密度勾配管による測定法）に基づき測定した。

【0048】また、成形品の成形状態評価は、型の再現性及び離型性により3段階で評価した。金型に完全に融着したか、若しくは型再現性が不良であり成形できなかったものを×、金型への融着はなく、ほぼ金型に近い形状であるが、コーナー部分の再現が若干悪いものを△、金型への融着もなく金型を忠実に再現したものを○とした。

【0049】成形品の耐熱性は、所定温度のオープン中にいれ、20分間放置し容器の縦及び横の長さを測定し、その変化率から2%収縮時点の温度とした。得られた結果を表1に示す。

【0050】試験結果から、最低貯蔵弾性率（ E' ）が80～900kg/cm²の範囲内にある実施例1、2、3、4及び5が良好な離型性及び型再現を示した。成型品の耐熱温度も金型温度に依存するが、80℃以上の良好な結果が得られた。一般に密度と結晶化度とは関係があるが、同一密度でも実施例1及び2、と比較例1及び2に見られるように成形性に差があることから、結晶化度だけでは成形範囲を規定できないことがわかる。

【0051】（比較例6）比較例1の金型温度を常温（21℃）として成形を行った。

【0052】（比較例7）実施例1の金型温度を常温（21℃）として成形を行った。比較例6及び7も良好な成型品が得られたが、成型品の耐熱温度が50℃以下の低い値となった。

【0053】（実施例6～8、及び比較例8）押出成形により得られた1000 μm の乳酸系ポリマー（P1）シートを、単発二軸延伸機（岩本製作所社製）により、所定の温度で2×2倍延伸を行った。得られたシートの配向度、貯蔵弾性率（ E' ）、密度測定を行うと共に、シートの2%収縮における耐熱温度を求めた。

【0054】更に上記シートの圧空成形を実施例1で使用する金型と同様のものを用い、同様にアニーリング処理を行い成形状態を評価した。配向度はASTMD-1504に準じて測定した。得られた結果を表に示す。最低貯蔵弾性率（ E' ）が80～900kg/cm²の範囲内に入る、実施例6、7及び8が良好な離型性及び型再現を示した。成型品耐熱温度も、いずれも100℃と高い値を示した。またこの場合、密度の増加は認められず、結晶化度では特定できないことがわかる。

【0055】（比較例9）実施例6の金型温度を常温（21℃）として成形を行った。成型品耐熱温度は42℃と低い値であった。

【0056】（実施例9～13、及び比較例10～1

4) 押出成形により得られた $1000\mu\text{m}$ の乳酸系ポリマー(P1)シートの延伸を、逐次二軸延伸機により、延伸温度 65°C 、延伸倍率 2×2 倍で行った。押出により得られたシートはロールによる縦延伸後、テンターの延伸ゾーンで横延伸された後、 80 、 100 、 120°C に制御されたアニーリングゾーンで各温度とも 10 、 20 、 30 秒間のアニーリングを行った。

【0057】得られたシートは貯蔵弾性率(E')及び密度測定を行うと共に、シートの 2% 収縮における耐熱温度を求めた。貯蔵弾性率(E')の最低値が $80\sim 900\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲のものを合格とし、成形性の確認を行った。また、比較例10は実施例11の金型温度を、常温(21°C)として成形を行った。

【0058】また動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率 E' (kg/cm^2 、縦軸)と温度($^\circ\text{C}$ 、横軸)の関係を図1～3に示す。最低貯蔵弾性率(E')が $80\sim 900\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲内に入る実施例9、10、11、12、13が良好な離型性及び型再現を示した。

【0059】(参考例3)(乳酸系ポリマーの製造例、P2)

脂肪族系ポリエステル(コハク酸 $50\text{mol}\%$ 、エチレングリコール $50\text{mol}\%$ 、ガラス転移点 -3.5°C 、融点 105.0°C) 5 重量部に、 L -ラクタイド 85 重量部と、 MESO -ラクタイド 10 重量部とを加えて、不活性ガスで雰囲気置換し、 165°C で 1 時間混合し、エステル化触媒としてオクタン酸錫を 0.02 部加えて 8 時間反応を行った。

【0060】得られた乳酸系ポリマー(以下P2と称する)は褐色を帯びた透明な樹脂で、重量平均分子量はGPCの結果から 16.2 万であった。また、ガラス転移温度(T_g)は 47°C 、結晶化温度(T_c)は 104°C 、融点は 148°C であった。

【0061】(参考例4)(シートの作成例)

この乳酸系ポリマー(P2)を絶乾状態にし、押出温度 180°C の条件で、実施例1と同様の押出機により押し出しを行ったところ、重量平均分子量 13.1 万、厚み $250\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ のシートを得た。

【0062】 $250\mu\text{m}$ シートの押出条件は、スクリュ一回転数 24rpm 、吐出量は $16\text{kg}/\text{hr}$ 、背圧は $89\text{kg}/\text{cm}^2$ 、引取速度は $3.7\text{m}/\text{min}$ であった。 $1000\mu\text{m}$ シートの押出条件は、スクリュ一回転数 45rpm 、吐出量は $25\text{kg}/\text{hr}$ 、背圧は $149\text{kg}/\text{cm}^2$ 、引取速度 $1.2\text{m}/\text{min}$ であった。

【0063】(実施例14及び15)得られた $250\mu\text{m}$ シートを実施例2と同様の方法で処理し評価を行った。更に $1000\mu\text{m}$ シートを実施例7と同様に処理して評価を行った。その結果、良好な成形品を得ることが

できた。また、耐熱温度も 100°C 以上と優れたものであった。

【0064】(参考例5)(乳酸系ポリマーの製造例、P3)

芳香族カルボン酸および脂肪族ジカルボン酸を含むポリエステル(テレフタル酸 $16\text{mol}\%$ 、イソフタル酸 $14\text{mol}\%$ 、アジピン酸 $20\text{mol}\%$ 、エチレングリコール $23\text{mol}\%$ 、ネオペンチルグリコール $27\text{mol}\%$ 、数平均分子量 $23,800$ (ポリスチレン換算)) 10 部に、 L -ラクタイド 90 部を加えて、不活性ガスで雰囲気置換し、 165°C で 1 時間、両者を溶融・混合させ、エステル化触媒としてオクタン酸錫を 0.02 部加えて、 6 時間反応を行った。

【0065】反応終了後、重量平均分子量 14.5 万の、共重合ポリマー(以下、P3と称する。)を得た。該ポリマーのガラス転移温度(T_g)は 49°C 、結晶化温度は(T_c) 108°C 、融点は 157°C であった。

【0066】(参考例6)(シートの作成例)

乳酸系ポリマー(P3)を絶乾状態にし、押出温度 180°C の条件で、実施例1と同様の押出機により押し出しを行ったところ、重量平均分子量 12.1 万、厚み $250\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ のシートを得た。

【0067】 $250\mu\text{m}$ シートの押出条件は、スクリュ一回転数 24rpm 、吐出量は $17\text{kg}/\text{hr}$ 、背圧は $90\text{kg}/\text{cm}^2$ 、引取速度は $3.4\text{m}/\text{min}$ であった。 $1000\mu\text{m}$ シートの押出条件は、スクリュ一回転数 45rpm 、吐出量は $25\text{kg}/\text{hr}$ 、背圧は $151\text{kg}/\text{cm}^2$ 、引取速度 $1.2\text{m}/\text{min}$ であった。

【0068】(実施例16及び17)得られた $250\mu\text{m}$ シートを実施例2と同様の方法で処理して評価を行った。更に $1000\mu\text{m}$ シートは実施例7と同様の処理を行ない評価を行った。その結果、良好な成形品を得ることができた。また、耐熱温度も 100°C 以上と優れたものであった。

【0069】(参考例7)(シートの作成例)

重量分子量 23 万、ガラス転移温度(T_g) 50°C 、融点 157°C のポリ乳酸(ピュラック社製、以下P4と称する)を、絶乾状態で 160°C のプレスを行い、 $250\mu\text{m}$ 及び $1000\mu\text{m}$ のシートを得た。

【0070】(実施例18及び19)参考例7で得た $250\mu\text{m}$ シートを実施例2と同様の方法で処理し、評価を行った。 $1000\mu\text{m}$ シートも実施例7と同様の処理を行ない、評価を行った。その結果、良好な成形品を得ることができた。また、耐熱温度も 100°C 以上と優れたものであった。

【0071】

【表1】

(表1) 未延伸アニーリング処理

未延伸 アニーリング処理	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
アニーリング温度[℃]	120	120	120	100	135
処理時間[sec]	45	60	90	500	30
最小貯蔵弾性率 [Kg/cm ²]	100	300	850	400	200
密度 [g/cm ³]	1.249	1.249	1.254	1.251	1.250
金型成形温度[℃]	90	120	135	120	120
成形状態	○	○	○	○	○
成形品耐熱温度 [℃]	85	110	120	100	110

【0072】

* * 【表2】

(表2) 未延伸アニーリング処理

未延伸 アニーリング処理	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
アニーリング温度[℃]	120	120	120	120	120
処理時間 [sec]	無	30	120	180	600
最小貯蔵弾性率 [Kg/cm ²]	40	50	1100	1150	2000
密度 [g/cm ³]	1.249	1.249	1.255	1.257	1.264
金型成形温度[℃]	120	120	120	120	120
成形状態	×	×	△	△	×
成形品耐熱温度	—	—	—	—	—

【0073】

【表3】

(表 3) 未延伸アニーリング処理

未延伸 アニーリング処理	比較例 6	比較例 7	実施例 14	実施例 16	実施例 18
アニーリング温度[℃]	120	120	120	120	120
処理時間 [sec]	無	60	60	60	60
最小貯蔵弾性率 [Kg/cm ²]	40	300	250	300	350
密度 [g/cm ³]	1.249	1.249	1.249	1.250	1.249
金型成形温度[℃]	21	21	120	120	120
成形状態	○	○	○	○	○
成形品耐熱温度 [℃]	42	50	110	110	110

[0074]

* * [表 4]

(表 4) 延伸処理のみ

延伸処理のみ	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 8	比較例 9
延伸温度[℃]	60	65	70	80	60
配向度 MD	25	15	6.4	2.8	25
[Kg/cm ²] CD	28	19	8.0	4.2	28
最小貯蔵弾性率 [Kg/cm ²]	700	600	200	30	700
密度 [g/cm ³]	1.250	1.249	1.250	1.250	1.250
金型成形温度 [℃]	120	120	120	120	30
成形状態	○	○	○	×	○
成形品耐熱温度 [℃]	100	100	100	-	42

[0075]

-[表 5]

(表5) 延伸後アニーリング処理 (アニーリング温度 80℃)

延伸後アニーリング処理 (アニーリング温度 80℃)	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 10
処理時間 [sec]	10	20	30	30
最小貯蔵弾性率 [Kg/cm ²]	90	120	120	120
密度 [g/cm ³]	1.249	1.249	1.249	1.249
シート耐熱温度[℃]	42	44	45	45
金型成形温度[℃]	120	120	120	21
成形状態	○	○	○	○
成形品耐熱温度[℃]	100	100	110	42

【0076】

* 20 * 【表6】

(表6) 延伸後アニーリング処理 (アニーリング温度 100℃)

延伸後アニーリング処理 (アニーリング温度 100℃)	実施例 12	実施例 13	比較例 11
処理時間 [sec]	10	20	30
最小貯蔵弾性率 [Kg/cm ²]	135	800	1050
密度 [g/cm ³]	1.245	1.250	1.252
シート耐熱温度 [℃]	45	80	100
金型成形温度 [℃]	120	120	120
成形状態	○	○	△
成形品耐熱温度[℃]	100	100	110

【0077】

40 【表7】

(表 7) 延伸後アニーリング処理 (アニーリング温度 120℃)

延伸後アニーリング処理 (アニーリング温度 120℃)	比較例 1 2	比較例 1 3	比較例 1 4
処理時間 [sec]	1 0	2 0	3 0
最小貯蔵弾性率 [Kg/cm ²]	1 0 5 0	1 1 0 0	1 1 5 0
密度 [g/cm ³]	1.256	1.257	1.258
シート耐熱温度[℃]	6 0	9 0	1 2 0
金型成形温度[℃]	1 2 0	1 2 0	1 2 0
成形状態	△	△	△
成形品耐熱温度[℃]	1 0 0	1 0 0	1 1 0

【0078】

【表 8】

(表 8) 延伸処理のみ

延伸処理のみ	実施例 1 5	実施例 1 7	実施例 1 9
延伸温度[℃]	6 5	6 5	6 5
配向度 MD	1 4	1 6	2 0
[Kg/cm ²] CD	1 7	2 1	2 4
最小貯蔵弾性率 [Kg/cm ²]	5 5 0	6 3 0	6 8 0
密度 [g/cm ³]	1.249	1.250	1.249
金型成形温度 [℃]	1 2 0	1 2 0	1 2 0
成形状態	○	○	○
成形品耐熱温度 [℃]	1 0 0	1 0 0	1 1 0

【0079】

20 【発明の効果】本発明は、優れた生分解性を有する乳酸系ポリマーの欠点である耐熱性を改善し、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の成形が可能な、加熱金型離型性、型再現性の優れた耐熱性シートと、そのシートから作られる汎用成形品、特に、食品容器、プリスター包材、ホットフィル容器等に適した優れた耐熱性を有する成形品の製造方法を提供できる。

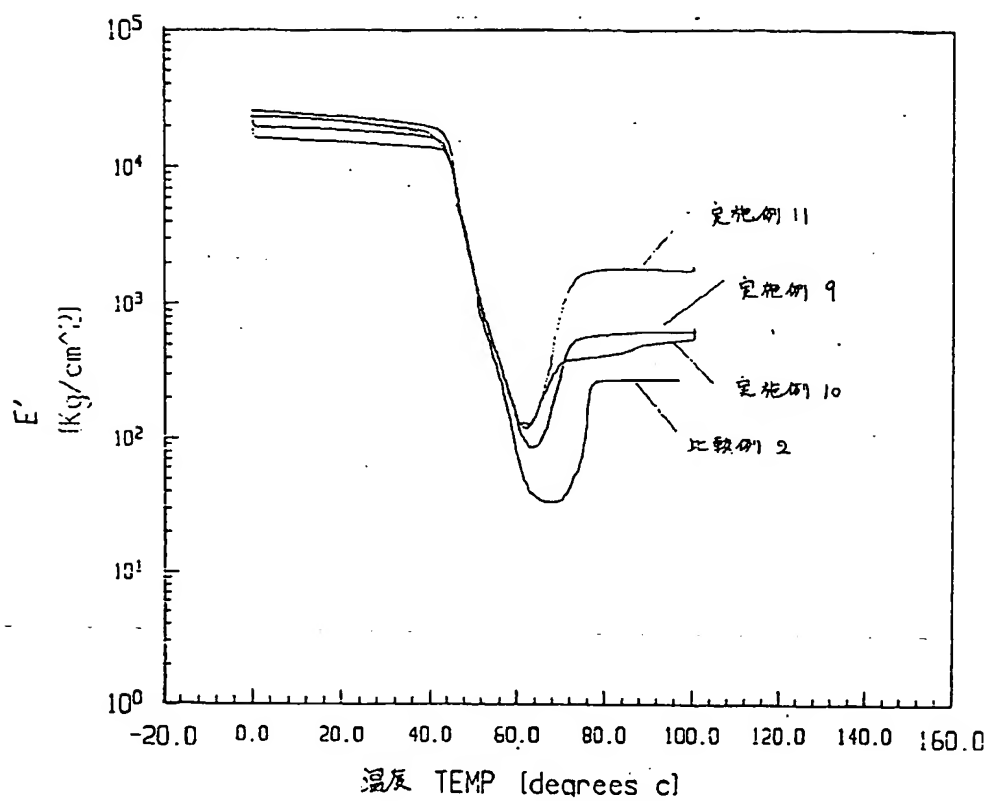
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 9、10 及び 11 と、比較例 2 で得られたシートの貯蔵弾性率 E' (Kg/cm²) と温度 (℃) の関係を示す図である。縦軸は貯蔵弾性率 E' 、横軸は温度を示す。

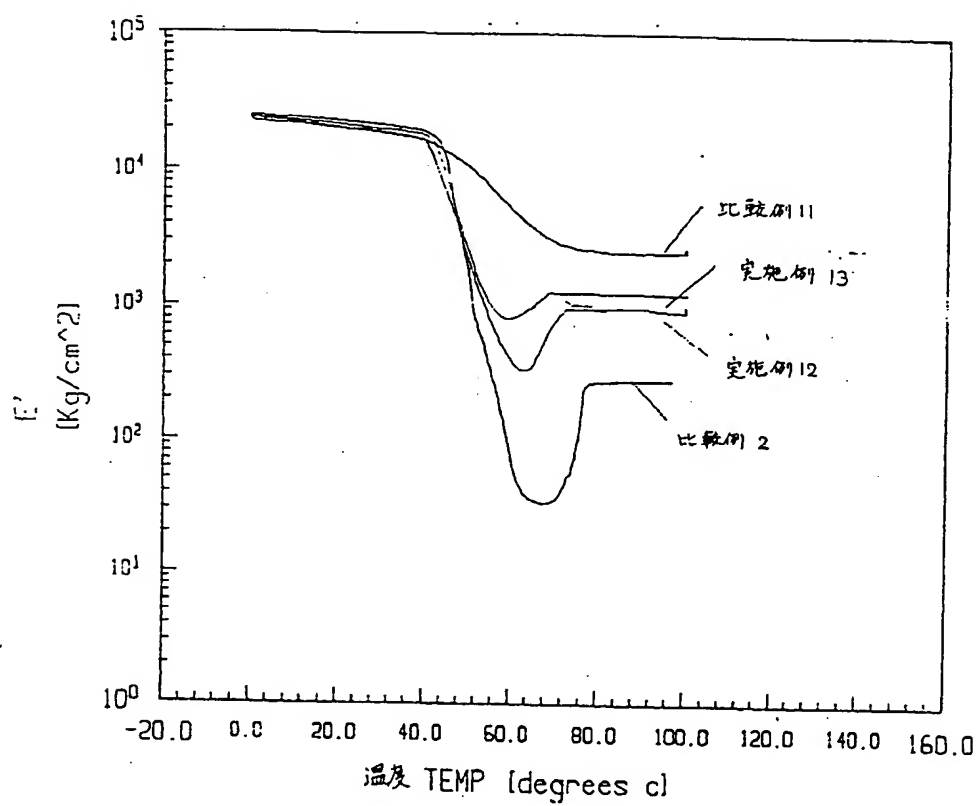
30 【図 2】実施例 12 及び 13 と、比較例 2 及び 11 で得られたシートの貯蔵弾性率 E' (Kg/cm²) と温度 (℃) の関係を示す図である。縦軸は貯蔵弾性率 E' 、横軸は温度を示す。

40 【図 3】比較例 2、12、13 及び 14 で得られたシートの貯蔵弾性率 E' (Kg/cm²) と温度 (℃) の関係を示す図である。縦軸は貯蔵弾性率 E' 、横軸は温度を示す。

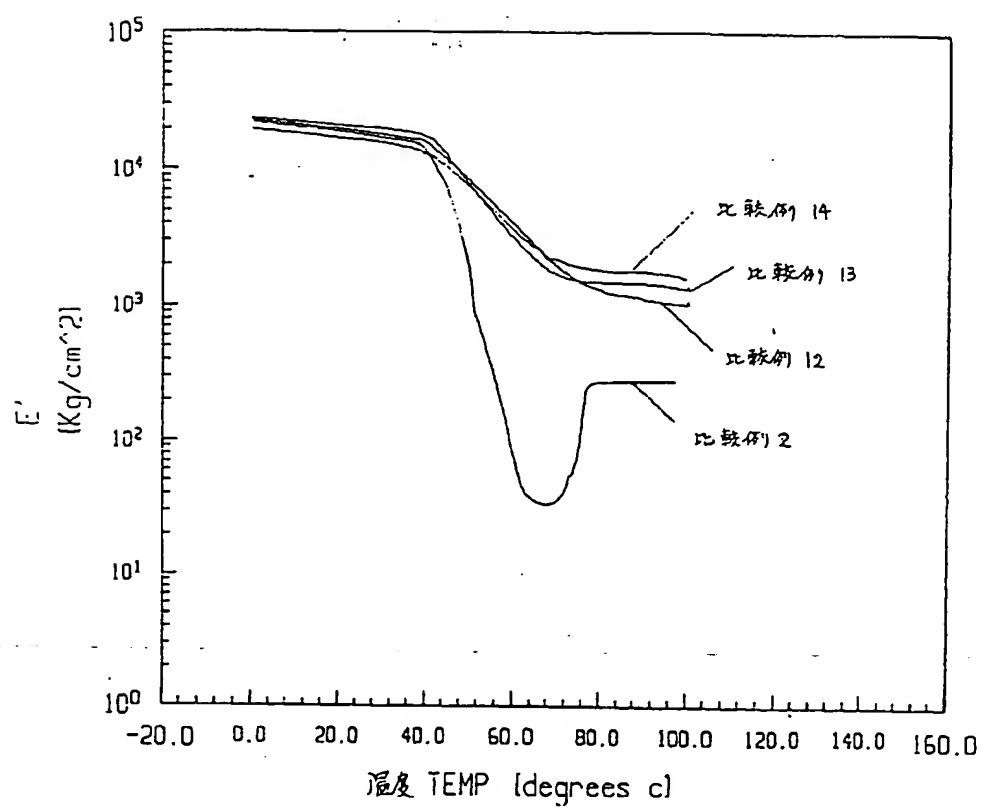
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)